ADHESIVE RESIN PARTICLE FOR SPACER OF LIQUID CRYSTAL ELEMENT AND SPACER COMPOSITION OF LIQUID CRYSTAL ELEMENT

Publication number: JP11326915

Publication date:

1999-11-26

Inventor:

HASUI TAKAFUMI

Applicant:

SOKEN KAGAKU KK

Classification: - international:

G02F1/1339; C09J143/04; G02F1/13; C09J143/00; (IPC1-7): G02F1/1339; C09J143/04

- European:

Application number: JP19980124950 19980507 Priority number(s): JP19980124950 19980507

Report a data error here

Abstract of **JP11326915**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a liquid crystal element of stable characteristics which surely adheres two opposite substrates to each other and prevents the unequal presence of spacers. SOLUTION: The resin particles consist of (meth)acrylic adhesive resin particles formed by copolymerization of 10 to 60 pts.wt. glycidyl (meth)acrylate and/or 1 to 10 pts.wt. alkoxysilane compd. with a (meth)acrylic adhesive resin. The spacer compsn. consists of the spacers and 10 to 10000 pts.wt. adhesive resin particles per 100 pts.wt. spacer component.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

G02F 1/1339

C 0 9 J 143/04

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-326915

(43)公開日 平成11年(1999)11月26日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

500

FI

G 0 2 F 1/1339

500

C 0 9 J 143/04

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全 11 頁)

(21)出願番号

特願平10-124950

(22)出顧日

平成10年(1998) 5月7日

(71)出願人 000202350

綜研化学株式会社

東京都豊島区高田3丁目29番5号

(72)発明者 蓮 井 崇 文

東京都豊島区高田3-29-5 綜研化学株

式会社内

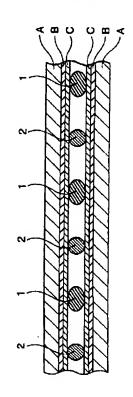
(74)代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

(54) 【発明の名称】 液晶素子のスペーサー用の接着性樹脂粒子および液晶素子のスペーサー組成物

(57)【要約】

【解決手段】本発明は、(メタ)アクリル系接着性樹脂に、グリシジル(メタ)アクリレート10~60重量部および/またはアルコキシシラン化合物1~10重量部が共重合した(メタ)アクリル系接着性樹脂粒子からなる液晶素子のスペーサー組成物、スペーサーと該スペーサー成分100重量部に対して10~10000重量部の接着性樹脂粒子とからなる液晶素子のスペーサー組成物であり、該接着性樹脂粒子が、(メタ)アクリル系接着性樹脂に、グリシジル(メタ)アクリレート10~60重量部および/またはアルコキシシラン化合物1~10重量部が共重合した(メタ)アクリル系接着性樹脂粒子であることを特徴としている。

【効果】本発明の接着性樹脂粒子によれば、対峙する2 枚の基板間を確実に接着することができる。また、スペーサーの偏在を防止でき、安定した特性の液晶素子が得 られる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (メタ)アクリル系接着性樹脂に、グリシジル(メタ)アクリレート10~60重量部および/またはアルコキシシラン化合物0.1~10重量部が共重合した(メタ)アクリル系接着性樹脂粒子からなる液晶素子のスペーサー用の接着性樹脂粒子。

1

【請求項2】 前記(メタ)アクリル系接着性樹脂粒子の平均粒子径が1~20μmの範囲内にあることを特徴とする請求項1記載の液晶素子のスペーサー用の接着性樹脂粒子。

【請求項3】 前記(メタ)アクリル系接着性樹脂粒子のガラス転移温度が20℃以上であることを特徴とする請求項1記載の液晶素子のスペーサー用の接着性樹脂粒子。

【請求項4】 スペーサーと該スペーサー成分100重量部に対して10~10000重量部の接着性樹脂粒子とからなる液晶素子のスペーサー組成物であり、該接着性樹脂粒子が、(メタ)アクリル系接着性樹脂に、グリシジル(メタ)アクリレート10~60重量部および/またはアルコキシシラン化合物0.1~10重量部が共20重合した(メタ)アクリル系接着性樹脂粒子であることを特徴とする液晶素子のスペーサー組成物。

【請求項5 】 前記スペーサーによって確保される液晶 素子の基板間距離が 1~10 μmの範囲内にあり、かつ (メタ) アクリル系接着性樹脂粒子の平均粒子径が該スペーサーによって確保される液晶素子の基板間距離に対して 101~200%の範囲内にあることを特徴とする 請求項4 に記載の液晶素子のスペーサー組成物。

【請求項6】 前記(メタ)アクリル系接着性樹脂粒子のガラス転移温度が20℃以上であることを特徴とする 請求項4記載の液晶素子のスペーサー組成物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、液晶素子においてスペーサーと共に配合されて対峙する基板を接着固定する接着性樹脂粒子およびこの接着性樹脂粒子を含有するスペーサー組成物に関する。さらに詳細には、本発明は、液晶を汚染する虞がなく対峙する基板を加熱圧着して対峙する基板間に液晶を充填可能な間隙を形成すると共に、このような接着成分による液晶の表示機能の低下が少なく、特に大型液晶素子を製造するのに好適な接着性樹脂粒子およびこの接着性樹脂粒子液晶素子のスペーサー組成物に関する。

[0002]

【従来技術】一対の平板状電極基板を平行に対峙させた 間隙に液晶を注入した液晶素子が知られている。

【0003】従来、このような液晶素子には、液晶を充填するための基板の間隙を一定に保持するためにスペーサー粒子が使用されている。このようなスペーサー粒子を用いた液晶素子としてシリカ粒子またはジビニルベン

ゼン樹脂粒子等が使用されており、このようなスペーサー粒子は、基板に対して接着性を有していないために、こうしたスペーサー粒子は、液晶素子を製造する際、あるいは液晶素子に電圧を印加する等の液晶素子の操作の際などに液晶が充填された間隙内を移動することがある。液晶表示部分の面積が小さい場合には、スペーサー粒子がある程度偏在したとしてもそれほど大きな問題にはなりにくいが、近時液晶表示画面の大型化に伴い、こうしたスペーサー粒子の偏在による液晶性能の低下が問題になっている。

【0004】こうした状況下に、スペーサーと接着性樹脂粒子を配合して接着性樹脂粒子で対峙する基板を相互に接着することが提案されている。例えば特開平62~258426号公報には、鉄粉に対する摩擦耐電圧がA μC/gであるスペーサー粒子と、摩擦耐電圧がBμC/gである接着粒子とが下記特定の関係を有するようにスペーサー粒子と球状のポリマー粒子とを配合した粉末接着剤が開示されている。

[0005]

【数1】

| A-B|≧30μC/g

【0006】この発明は、ポリマー粒子の周囲に静電気的にスペーサー粒子を吸着させて、スペーサー粒子の偏在を防止しようとするものである。

【0007】また、こうした液晶素子に使用される接着性樹脂粒子として、エポキシ系接着性樹脂粒子、ポリオレフィン系樹脂粒子、アイオノマー系樹脂粒子、ポリエステル系樹脂粒子、アクリル系樹脂粒子などが使用される。しかし、こうした樹脂粒子の中には、硬化剤等の低30分子量の添加剤等によって充填される液晶化合物が悪影響を受けることがある。

【0008】例えば、特開平3-47877号公報には、主成分が少なくともエボキシ樹脂からなる球状粒子接着剤と、この球状粒子内部に潜在型硬化剤を含み、かつ水溶性硬化剤で部分硬化されてなる粒子径0.3~500μmのエボキシ系粒子状接着剤が開示されている。こうした接着性樹脂粒子は、対峙する基板に対して良好な接着性を有していると同時に、基板を接着後は、液晶に対して悪影響を及ぼさないように不動体化することが望ましい。

【0009】しかしながら、例えば上記公報に記載されているような樹脂粒子、特にエポキシ樹脂を使用する場合、球状粒子接着剤内部に潜在的硬化剤を配合していることから、硬化の際に潜在的硬化剤の一部が反応せずに残存することがある。このような残存硬化剤は、反応性が高く、充填された液晶化合物と反応することがあり、こうした反応によって液晶化合物の特性が変化することがある。

サー粒子が使用されている。このようなスペーサー粒子 【0010】このように液晶素子に使用される接着剤 を用いた液晶素子としてシリカ粒子またはジビニルベン 50 は、液晶化合物が充填される前にその反応性基が残存し ないものであることが必要であり、従来の接着剤は、と うした液晶化合物に対する化学的安定性が充分ではな

【0011】また、上記のようにスペーサー粒子とは別の粒子として接着剤粒子を用いる方法の他に、スペーサー自体に接着性を付与してスペーサー粒子の移動を防止する方法が知られている。例えば、特開平6-172659号公報には、コア微粒子の表面に、ビニル系重合体および多価カルボン酸化合物を含有する樹脂組成物からなる被覆層が形成されており、この被覆層によって基板 10を接着するととが記載されている。

【0012】このように被覆層を形成することにより、このスペーサー粒子は、基板に対して接着するが、このスペーサー粒子のコアは有機材料または無機材料で形成されており、従って、この被覆層が形成されたスペーサー粒子は、加熱圧着の際に粒子形状が変形し得るような弾性を有していない。従って、このようなスペーサー粒子と基板とは点接着しているのであり、基板に対するスペーサー粒子の接着安定性が不十分であるとの問題がある。

[0013]

【発明が解決しようとする問題点】本発明は、上記したような従来技術の問題点に鑑みてなされたものであって、硬化剤を含むことがないので液晶の表示機能が低下するおそれがなく、基板の接着力に優れるため、特に大型の液晶素子に用いうるような液晶素子のスペーサー組成物を提供することを目的とする。

[0014]

【発明の概要】本発明は、(メタ)アクリル系接着性樹脂に、グリシジル(メタ)アクリレート10~60重量 部および/またはアルコキシシラン化合物0.1~10 重量部が共重合した(メタ)アクリル系接着性樹脂粒子からなる液晶素子のスペーサー用の接着性樹脂粒子にある。

【0015】また、本発明の液晶素子のスペーサー組成物は、スペーサーと該スペーサー成分100重量部に対して10~10000重量部の接着性樹脂粒子とからなる液晶素子のスペーサー組成物であり、該接着性樹脂粒子が、(メタ)アクリル系接着性樹脂に、グリシジル(メタ)アクリレート10~60重量部および/またはアルコキシシラン化合物0.1~10重量部が共重合した(メタ)アクリル系接着性樹脂粒子であることを特徴としている。

【0016】前記スペーサーによって確保される液晶素子の基板間距離が1~10μmの範囲内にあり、かつ(メタ)アクリル系接着性樹脂粒子の平均粒子径が該スペーサーによって確保される液晶素子の基板間距離に対して101~200%の範囲内にあることが好ましく、さらに前記(メタ)アクリル系接着性樹脂のガラス転移

温度は20℃以上であることが好ましい。

【0017】 このような接着性樹脂粒子は、加熱架橋性を有しており、液晶素子において液晶と接触する面、通常はポリイミドから形成される配向膜と非常に良好な接着性を示し、しかも加熱架橋反応によって、ポリマー間の架橋によりボリマーのほとんどが巨大ゲルとなり、こうして形成された液晶に対して悪影響を及ぼすことはない。さらにこの接着性樹脂粒子は、弾性を有しており、加熱圧着することにより押しつぶされながら加熱架橋する。従って、配向膜と接着性樹脂粒子とが点接着ではなく、面接着するために、良好な接着性が経時的に変化することがなく、長期間維持される。

[0018]

【発明の具体的な説明】以下、本発明に係る液晶素子のスペーサー用接着性樹脂粒子および液晶素子のスペーサー組成物について、順に説明する。

【0019】本発明に係る液晶素子のスペーサー用接着性樹脂粒子は、(メタ)アクリル系接着性樹脂に、グリシジル(メタ)アクリレート10~60重量部および/20 またはアルコキシシラン化合物0.1~10重量部が共重合した(メタ)アクリル系接着性樹脂粒子からなる。【0020】とのような本発明に係る液晶素子のスペーサー用接着性樹脂粒子には、以下のようアクリル系の接着性樹脂が用いられる。本発明で使用される(メタ)アクリル系接着性樹脂としては、一般に下記式(A)式で表される(メタ)アクリル化合物を(共)重合して得られる樹脂が用いられる。

【0021】CH、= CRCOOR' ···(A) ただし、上記式(A) 中、Rは水素またはメチル基であり、R'は水素を含まない一価の基である。

【0022】 このような (メタ) アクリル化合物としては、より具体的には、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、プロビル (メタ) アクリレート、プロビル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、2ーヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、クロロー2ーヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ジエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ジエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニル (メタ) アクリレートおよびイソボロニル (メタ) アクリレート等の (メタ) アクリレート化合物を挙げることができる。

【0023】本発明で使用される(メタ)アクリル系接着性樹脂としては、上記のような(メタ)アクリル化合物の少なくとも1種を用いた(共)重合体が用いられるが、このような上記(メタ)アクリル化合物の少なくとも一種と以下の化合物との共重合体であってもよい。

【0024】この(メタ)アクリル化合物と共重合可能 な化合物の例としては、スチレン系化合物、ビニル系化 合物、2官能以上の化合物を挙げることができる。ここ でスチレン系化合物の例としては、スチレン、メチルス チレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、プロ ピルスチレン、プチルスチレン、ヘキシルスチレン、ヘ プチルスチレンおよびオクチルスチレン等のアルキルス チレン: フロロスチレン、クロロスチレン、ブロモスチ レン、ジプロモスチレン、ヨウ化スチレン;ニトロスチ チレン系化合物を挙げることができる。

【0025】また、ビニル系化合物の例としては、ビニ ルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルカルバゾール、 酢酸ビニルおよびアクリロニトリル; ブタジエン、イソ プレンおよびクロロプレン等の共役ジェン化合物:塩化 ビニルおよび臭化ビニル等のハロゲン化ビニリデンを挙 げることができる。

【0026】さらに、2官能以上の化合物の例として は、エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジェ ングリコールジ (メタ) アクリレート、テトラエチレン グリコールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールブ ロパントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトー ルトリ(メタ)アクリレート、1,1,1-トリヒドロ キシメチルメタントリアクリレート、1,1,1-トリ ヒドロキシメチルエタントリアクリレート、1, 1, 1 ートリヒドロキシメチルプロパントリアクリレート、ジ ビニルベンゼンおよびトリビニルベンゼンを挙げること

なわない範囲で、メチル (メタ) アクリル酸、α-エチ ル (メタ) アクリル酸、クロトン酸、α-メチルクロト ン酸、α-エチルクロトン酸、イソクロトン酸、チグリ ン酸およびウンゲリカ酸;マレイン酸、フマル酸、イタ コン酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸およ びヒドロムコン酸等の付加重合性不飽和脂肪族カルボン 酸などが共重合していてもよい。

【0028】本発明に係る液晶素子のスペーサー用の接 着性樹脂粒子は、上記したような (メタ) アクリル系接 または下記に示すアルコキシシラン化合物が共重合した メタクリル系樹脂粒子からなる。

【0029】ここで使用されるグリシジル(メタ)アク リレートは、以下に示す化合物である。

[0030]

$$(\{t\})$$

$$R^{\circ}$$

$$CH_{2} = COOCH_{2} - CH \longrightarrow CH_{2} \longrightarrow \cdots (1)$$

【0031】但し、上記式(1)において、Rºは、水 素原子またはメチル基である。特に本発明ではグリシジ ルメタクリレートが好ましい。

6

【0032】なお、本発明では、接着性樹脂粒子の接着 性が変動しない範囲内でグリシジルメタクリレートと共 に、グリシドキシメチル (メタ) アクリレート、グリシ ドキシエチル (メタ) アクリレートなどのエポキシ化合 物を使用することができる。

【0033】さらに、本発明では、上記グリシジル(メ レン、アセチルスチレンおよびメトキシスチレン等のス 10 タ) アクリレートと共にあるいはグリシジル (メタ) ア クリレートの代わりに以下に示すアルコキシシランを使 用することができる。

> 【0034】本発明で使用されるアルコキシシラン化合 物としては、下記式(2)および(3)式で表されるシ ラン化合物が用いられる。

SiR1 R R R R 4-k-... (2) ただし、上記式(2)において、kは1~3であり、m

は0~2あり、k+mは1~3である。

【0035】また、R¹は、ビニル含有基であり、R³は チレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレ 20 アルキル基、アリール基、エポキシ含有基、アミン含有 基、ハロゲン基およびイソシアヌル基から選択される1 価の基である。

> 【0036】そして、kが2または3であるとき、R1 は同一でも異なっていてもよく、R³はアルキルオキシ 基、アルケニルオキシ基またはアリールオキシ基などの アルコキシ基である。

【0037】R1の例として、ビニル基および(メタ)ア クリル含有基を挙げることができる。ここで、(メタ)ア クリル含有基の例としては、(メタ)アクリレート基。 【0027】さらに本発明の接着性樹脂粒子の特性を損 30 (メタ)アクリロキシエチル基、(メタ)アクリロキシプロ ピル基、(メタ)アクリロキシメトキシプロピル基。(メ

> タ)アクリロキシエトキシプロピル基、(メタ)アクリロ キシプロポキシプロピル基などを挙げることができる。 【0038】R'との例としては、水素原子、炭素数1 ~20のアルキル基、アリール基、エポキシ基、アミン 含有基、ハロゲン原子、イソシアヌル基を挙げることが できる。

【0039】ここで、炭素数1~20のアルキル基の例 としては、メチル基、エチル基、プロピル基、プチル基 着性樹脂に、グリシジル(メタ)アクリレートおよび/ 40 などを挙げることができる。アリール基の例としては、 置換基を有していてもよいフェニル基、置換基を有して いてもよいフェノキシ基などを挙げることができる。

> 【0040】エポキシ基の例としては、グリシジル基、 グリシジル(メタ)アクリレート基、グリシジルエチル 基、グリシジルプロピル基などを挙げることができる。 アミン含有基の例としては、アミノメチル基、アミノエ チル基、アミノプロビル基、アミノメチルアミノブロビ ル基、アミノエチルアミノプロピル基などを挙げること ができる。

50 【0041】そして、ハロゲン原子の例としては、F

、C1、Brおよび l などを挙げることができる。式 (2) において、R'の例としては、炭素数1~20の 炭化水素基を有するアルキルオキシ基、炭素数1~20 の炭化水素基を有するアルケニルオキシ基、アリールオ キシ基を挙げることができる。

【0042】ここで、炭素数1~20の炭化水素基を有 するアルキルオキシ基の例としては、メトキシ基、エト キシ基、プロピルオキシ基、プトキシ基などを挙げるこ とができる。

ケニルオキシ基の例としては、プロペニルオキシ基など を挙げることができる。アリールオキシ基の例として は、フェノキシ基、ベンジルオキシ基などを挙げること ができる。

【0044】また、本発明に使用されるアルコキシシラ ン化合物としては、下記式(3)式で表されるシラン化 合物を用いることができる。

R'(SiOR',), R' ... (3)

ただし、上記式 (3) において、R'は前記式 (2) の R'で表される基と同様の基であり、R'は前記式(2) のR'~R'で表される基と同様の基であり、R'は、前 記式(2)のR'で表される基と同様の基であり、xは 2以上の整数である。

【0045】上記式(2)または(3)で表される化合 物の例としては、炭素数1~20の炭化水素基を有する トリアルキルオキシビニルシラン、炭素数1~20の炭 化水素基を有するアルキル基を有するジアルキルオキシ ビニルシラン、炭素数1~20の炭化水素基を有するモ ノアルキルオキシビニルシラン、ビニル化合物、(メ タ)アクリロキシ化合物を挙げることができる。

【0046】ここで、炭素数1~20の炭化水素基を有 するトリアルキルオキシビニルシランの具体的な例とし ては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシ シラン、ビニルトリプロポキシシラン、ビニルトリブト キシシラン、ビニルトリペントキシシランなど;(メタ) アクリレートトリメトキシシラン、(メタ)アクリレート トリエトキシシラン、(メタ)アクリレートトリプロポキ シシラン、(メタ)アクリレートトリプトキシシラン、 (メタ)アクリレートトリペントキシシランなど;(メタ) アクリロキシエチルトリメトキシシラン、(メタ)アクリ 40 ラン、(メタ)アクリロキシエチルジブトキシシラン、 ロキシエチルトリエトキシシラン、(メタ)アクリロキシ エチルトリプロポキシシラン、(メタ)アクリロキシエチ ルトリブトキシシラン、(メタ) アクリロキシエチルト リペントキシシランなど:(メタ)アクリロキシプロピル トリメトキシシラン、(メタ)アクリロキシプロピルトリ エトキシシラン、(メタ)アクリロキシプロピルトリプロ ポキシシラン、(メタ)アクリロキシブロビルトリブトキ シシラン、(メタ)アクリロキシプロピルトリペントキシ シランなど:(メタ)アクリロキシメトキシプロピルトリ

トリエトキシシラン、(メタ)アクリロキシメトキシプロ ピルトリプロポキシシラン、(メタ)アクリロキシメトキ シプロビルトリブトキシシラン、(メタ)アクリロキシメ トキシプロピルトリペントキシシランなど;(メタ)アク リロキシエトキシプロピルトリメトキシシラン、(メタ) アクリロキシエトキシプロピルトリエトキシシラン、 (メタ)アクリロキシエトキシプロピルトリプロポキシシ ラン、(メタ)アクリロキシエトキシプロピルトリプトキ シシラン、(メタ)アクリロキシエトキシプロビルトリベ 【0043】炭素数1~20の炭化水素基を有するアル 10 ントキシシランなど;(メタ)アクリロキシプロポキシブ ロビルトリメトキシシラン、(メタ)アクリロキシプロボ キシプロピルトリエトキシシラン、(メタ)アクリロキシ プロボキシプロピルトリプロボキシシラン、(メタ)アク リロキシプロポキシプロピルトリブトキシシラン、(メ タ)アクリロキシプロポキシプロピルトリペントキシシ

ランなどを挙げることができる。

8

【0047】炭素数1~20の炭化水素基を有するジア ルキルオキシビニルシランの例としては、ビニルメチル ジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビ 20 ニルメチルジプロポキシシラン、ビニルメチルジブトキ シシラン、ビニルメチルジペントキシシランなど;ビニ ルジメトキシシラン、ビニルジエトキシシラン、ビニル ジプロポキシシラン、ビニルジプトキシシラン、ビニル ジペントキシシランなど:(メタ)アクリレートメチルジ メトキシシラン、(メタ)アクリレートメチルジエトキシ シラン、(メタ)アクリレートメチルジプロポキシシラ ン、(メタ)アクリレートメチルジブトキシシラン、(メ タ)アクリレートメチルジペントキシシランなど;(メ タ)アクリレートジメトキシシラン、(メタ)アクリレー 30 トジエトキシシラン、(メタ)アクリレートジプロポキシ シラン、(メタ)アクリレートジプトキシシラン、(メタ) アクリレートジペントキシシランなど;(メタ)アクリレ ートジメトキシシランクロライド、(メタ)アクリレート ジエトキシシランクロライド、(メタ) アクリレートジ プロポキシシランクロライド、(メタ)アクリレートジブ トキシシランクロライド、(メタ) アクリレートジベン トキシシランクロライドなど;(メタ)アクリロキシエチ ルジメトキシシラン、(メタ)アクリロキシエチルジエト キシシラン、(メタ)アクリロキシエチルジプロポキシシ (メタ)アクリロキシエチルジペントキシシランなど: (メタ)アクリロキシエチルジメトキシメチルシラン。 (メタ)アクリロキシエチルジエトキシメチルシラン、 (メタ)アクリロキシエチルジプロポキシメチルシラン、 (メタ)アクリロキシエチルジプトキシメチルシラン (メタ)アクリロキシエチルジペントキシメチルシランな ど:(メタ)アクリロキシエチルジメトキシシランクロラ イド、(メタ)アクリロキシエチルジエトキシシランクロ ライド、(メタ)アクリロキシエチルジプロポキシシラン メトキシシラン、(メタ)アクリロキシメトキシプロピル 50 クロライド、(メタ)アクリロキシエチルジブトキシシラ

ンクロライド、(メタ)アクリロキシエチルジベントキシ シランクロライドなど; (メタ)アクリロキシプロピルジ メトキシシラン、(メタ)アクリロキシプロピルジエトキ シシラン、(メタ)アクリロキシプロピルジプロポキシシ ラン、(メタ)アクリロキシプロピルジブトキシシラン、 (メタ)アクリロキシプロピルジペントキシシランなど; (メタ)アクリロキシメトキシプロビルジメトキシシラ ン、(メタ)アクリロキシメトキシプロピルジエトキシシ ラン、(メタ)アクリロキシメトキシプロピルジプロポキ キシシラン、(メタ)アクリロキシメトキシプロビルジベ ントキシシランなど: (メタ)アクリロキシエトキシプロ ビルジメトキシシラン、(メタ)アクリロキシエトキシブ ロピルジエトキシシラン、(メタ)アクリロキシエトキシ プロビルジプロポキシシラン、(メタ)アクリロキシエト キシプロピルジプトキシシラン、(メタ)アクリロキシェ トキシプロピルジベントキシシランなど;(メタ)アクリ ロキシプロポキシプロビルジメトキシシラン、(メタ)ア クリロキシプロポキシプロピルジェトキシシラン、(メ タ)アクリロキシプロポキシプロピルジプロポキシシラ ン、(メタ)アクリロキシプロポキシプロピルジブトキシ シラン、(メタ)アクリロキシプロポキシプロピルジベン トキシシランなど;ビニルメトキシメチルシラン、ビニ ルエトキシメチルシラン、ビニルプロポキシシラン、ビ ニルプトキシメチルシラン、ビニルペントキシメチルシ ランなどを挙げることができる。

【0048】また、炭素数1~20の炭化水素基を有す るモノアルキルオキシビニルシランの例としては、ビニ ルメトキシメチルシランクロライド、ビニルエトキシメ チルシランクロライド、ビニルプロポキシシランクロラ イド、ビニルプトキシメチルシランクロライド、ビニル ペントキシメチルシランクロライドなど; ビニルメトキ シジメチルシラン、ビニルエトキシジメチルシラン、ビ ニルプロポキシジメチルシラン、ビニルブトキシジメチ ルシラン、ビニルペントキシジメチルシランなど;(メ タ)アクリレートメトキシメチルシラン、(メタ)アクリ レートエトキシメチルシラン、(メタ)アクリレートプロ ポキシメチルシラン、(メタ)アクリレートブトキシメチ ルシラン、(メタ)アクリレートペントキシメチルシラン など:(メタ)アクリレートメトキシメチルシランクロラ 40 イド、(メタ)アクリレートエトキシメチルシランクロラ イド、(メタ)アクリレートプロポキシメチルシランクロ ライド、(メタ)アクリレートプトキシメチルシランクロ ライド、(メタ)アクリレートペントキシメチルシランク ロライドなど:(メタ)アクリレートメトキシジメチルシ ラン、(メタ)アクリレートエトキシジメチルシラン。 (メタ) アクリレートプロポキシジメチルシラン、(メ タ) アクリレートプトキシジメチルシラン、 (メタ)ア クリレートペントキシジメチルシランなど;(メタ)アク リロキシエチルメトキシメチルシラン、(メタ)アクリロ 50 シプロピルペントキシメチルシランなど:(メタ)アクリ

キシエチルエトキシメチルシラン、(メタ)アクリロキシ エチルプロポキシメチルシラン、(メタ)アクリロキシェ チルプトキシメチルシラン、(メタ)アクリロキシエチル ペントキシメチルシランなど;(メタ)アクリロキシエチ ルメトキシメチルシランクロライド、(メタ)アクリロキ シエチルエトキシメチルシランクロライド、(メタ)アク リロキシエチルプロポキシメチルシランクロライド、 (メタ)アクリロキシエチルブトキシメチルシランクロラ イド、(メタ)アクリロキシエチルペントキシメチルシラ シシラン、(メタ)アクリロキシメトキシプロピルジブト 10 ンクロライドなど;(メタ)アクリロキシプロピルメトキ シメチルシラン、(メタ)アクリロキシプロビルエトキシ メチルシラン、(メタ)アクリロキシプロピルプロポキシ メチルシラン、(メタ)アクリロキシプロピルブトキシメ チルシラン、(メタ)アクリロキシプロピルペントキシメ チルシランなど:(メタ)アクリロキシプロピルメトキシ メチルシランクロライド、(メタ)アクリロキシプロビル エトキシメチルシランクロライド、(メタ)アクリロキシ プロビルプロポキシメチルシランクロライド、(メタ)ア クリロキシプロピルプトキシメチルシランクロライド、 20 (メタ)アクリロキシプロピルペントキシメチルシランク ロライドなど;(メタ)アクリロキシプロピルメトキシジ メチルシラン、(メタ)アクリロキシプロピルエトキシジ メチルシラン、(メタ)アクリロキシプロピルプロポキシ ジメチルシラン、(メタ)アクリロキシプロピルプトキシ ジメチルシラン、(メタ)アクリロキシプロピルペントキ シジメチルシランなど;(メタ)アクリロキシメトキシブ ロピルメトキシメチルシラン、(メタ)アクリロキシメト キシプロピルエトキシメチルシラン、(メタ)アクリロキ シメトキシプロピルプロポキシメチルシラン、(メタ)ア 30 クリロキシメトキシプロピルブトキシメチルシラン、 (メタ)アクリロキシメトキシプロビルベントキシメチル シランなど:(メタ)アクリロキシメトキシプロピルメト キシメチルシランクロライド、(メタ)アクリロキシメト キシプロピルエトキシメチルシランクロライド、(メタ) アクリロキシメトキシプロビルプロポキシメチルシラン クロライド、(メタ)アクリロキシメトキシプロピルプト キシメチルシランクロライド、(メタ)アクリロキシメト キシプロビルペントキシメチルシランクロライドなど: (メタ)アクリロキシメトキシプロピルメトキシジメチル シラン、(メタ)アクリロキシメトキシプロピルエトキシ ジメチルシラン、(メタ)アクリロキシメトキシプロビル プロポキシジメチルシラン、(メタ)アクリロキシメトキ シプロピルブトキシジメチルシラン、(メタ)アクリロキ シメトキシプロピルペントキシジメチルシランなど: (メタ)アクリロキシエトキシプロピルメトキシメチルシ ラン、(メタ)アクリロキシエトキシプロビルエトキシメ チルシラン、(メタ)アクリロキシエトキシプロピルプロ ポキシメチルシラン、(メタ)アクリロキシエトキシプロ ピルプトキシメチルシラン、(メタ)アクリロキシエトキ

ロキシエトキシプロビルメトキシメチルシランクロライ ド、(メタ)アクリロキシエトキシプロピルエトキシメチ ルシランクロライド、(メタ)アクリロキシエトキシプロ ピルプロポキシメチルシランクロライド、(メタ)アクリ ロキシエトキシプロピルブトキシメチルシランクロライ ド、(メタ)アクリロキシエトキシプロピルペントキシメ チルシランクロライドなど;(メタ)アクリロキシエトキ シプロピルメトキシジメチルシラン、(メタ)アクリロキ シエトキシプロピルエトキシジメチルシラン、(メタ)ア クリロキシエトキシプロピルプロポキシジメチルシラ ン、(メタ)アクリロキシエトキシプロピルブトキシジメ チルシラン、(メタ)アクリロキシエトキシプロピルペン トキシジメチルシランなど;(メタ)アクリロキシプロボ キシプロピルメトキシメチルシラン、(メタ)アクリロキ シプロポキシプロピルエトキシメチルシラン、(メタ)ア クリロキシプロポキシプロピルプロポキシメチルシラ ン、(メタ)アクリロキシブロポキシプロピルブトキシメ チルシラン、(メタ)アクリロキシプロポキシプロピルベ ントキシメチルシランなど;(メタ)アクリロキシプロポ キシプロピルメトキシメチルシランクロライド、(メタ) 20 アクリロキシプロポキシプロピルエトキシメチルシラン クロライド、(メタ)アクリロキシプロポキシプロピルブ ロポキシメチルシランクロライド、(メタ)アクリロキシ プロポキシプロピルブトキシメチルシランクロライド、 (メタ)アクリロキシプロポキシプロピルペントキシメチ ルシランクロライドなど;(メタ)アクリロキシプロポ キシプロピルメトキシジメチルシラン、(メタ)アクリロ キシプロポキシプロピルエトキシジメチルシラン、(メ タ)アクリロキシプロポキシプロピルプロポキシジメチ ルシラン、(メタ)アクリロキシプロポキシプロピルブト キシジメチルシラン、(メタ)アクリロキシプロボキシブ ロピルペントキシジメチルシランなどを挙げることがで きる。

【0049】また上記式(3)で表される化合物として使用されるビニル化合物の例としては、ビニルジメチルシリルオキシトリメトキシシラン、ビニルジメチルシリルオキシトリプロポキシシラン、ビニルジメチルシリルオキシトリプロポキシシランなどを挙げることができる。

【0050】さらに、(メタ)アクリロキシ化合物の例 40 としては、(メタ)アクリロキシジメチルシリルオキシトリメトキシシラン、(メタ)アクリロキシジメチルシリルオキシトリエトキシシラン、(メタ)アクリロキシジメチルシリルオキシトリプロポキシシラン、(メタ)アクリロキシブロビルジメチルシリルオキシトリメトキシシラン、(メタ)アクリロキシブロビルジメチルシリルオキシトリエトキシシラン、(メタ)アクリロキシブロビルジメチルシリルオキシトリエトキシシラン、(メタ)アクリロキシブロビルジメチルシリルオキシトリプロポキシシラン、(メタ)アクリロキシブロビルジメチルシリ 50

ルオキシトリプトキシシランなどを挙げることができる。

【0051】本発明に係る液晶素子のスペーサー用の接着性樹脂粒子は、アクリル系接着性樹脂に、上述したようなグリシジルメタクリレートおよび/または上記アルコキシシラン化合物が共重合した(メタ)アタクリル系接着性樹脂粒子からなる。

【0052】上記のような(メタ)アクリル系接着性樹脂粒子は、種々の製造方法によって製造することができるが、ソープフリー乳化重合、分散重合、シード重合により製造されることが好ましく、特にシード重合が好ましい。

【0053】ここで使用される重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤が好ましい。このようなラジカル重合開始剤の例として、有機過酸化物、アゾ系開始剤及びそれ以外のラジカル重合開始剤、たとえばチオ硫酸カリウム、過酸化水素などの無機過酸化物を挙げることができる。

【0054】ここで使用される有機過酸化物の例として は、クメンハイドロパーオキサイド(CHP)、ジター シャリーブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイ ド、ベンゾイルパーオキサイド(BPO)、ラウリルパ ーオキサイド(LPO)、ジメチルビス(ターシャリー ブチルバーオキシ) ヘキサン、ジメチルビス (ターシャ リーブチルパーオキシ) ヘキシン-3、ビス (ターシャリ ープチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、ビス(タ ーシャリーブチルパーオキシ) トリメチルシクロヘキサ ン、ブチルービス (ターシャリーブチルパーオキシ) バ レラート、ジベンゾイルパーオキサイド、パラメンタン ハイドロバーオキサイドおよびターシャリーブチルバー オキシベンゾアートを挙げることができ、アゾ系開始剤 の例としては、2,2'-アゾビスイソプチロニトリ ル、2,2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、 2、2'-アゾビス-2、4-ジメチルバレロニトリ ル、2、2'-アゾビス-4-メトキシ-2、4-ジメ チルバレロニトリルなどを挙げることができる。 【0055】とれらの成分を水性媒体に分散させるため

に、乳化剤あるいは分散剤を使用する。ここで使用される乳化剤あるいは分散剤としては、高分子分散剤および/またはHLB値が8~18の界面活性剤を使用することが好ましい。こうした分散剤あるいは界面活性剤の例としては、タンパク質(例;ゼラチンなど);レシチン;アラビアゴム、トラガントゴムなどの水溶性ゴム、;アルギン酸ナトリウム;カルボキシメチルセルロース、エトキシセルロースなどのセルロース誘導体;澱粉およびその誘導体;ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリビニルアルコールなど;ソルビタンオレイン酸エステル、ソルビタンステアリン酸エステル、ソルビタンパルミチン酸エステアリン酸エステル、ソルビタンパルミチン酸エ

14

ステルなどのソルビタン脂肪酸エステル;セチルアルゴ ールなど;アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムなど を挙げることができる。

【0056】このような分散剤あるいは界面活性剤は単 独であるいは組み合わせて使用することができる。この ような本発明で使用される(メタ)アクリル系接着性樹 脂粒子には、(メタ) アクリレート化合物が、通常は2 0~100重量部、好ましくは40~100重量部、グ リシジル(メタ)アクリレートを通常は10~60重量 部、好ましくは、20~50重量部、スチレン系化合物 10 が、通常は0~80重量部、好ましくは0~60重量 部、2官能以上の化合物が、通常は0~20重量部、好 ましくは0~15重量部重量部、ビニル系化合物を、通 常は0~50重量部、好ましくは0~30重量部、付加 重合性不飽和脂肪族カルボン酸が、通常は0~20重量 部、好ましくは0~15重量部の量で(共)重合してい る。

【0057】さらに、このような本発明で使用される (メタ)アクリル系接着性樹脂粒子には、(メタ) アク リレート化合物が、通常は20~100重量部、好まし 20 内にあり、さらに好ましくは40~120℃の範囲にあ くは40~100重量部、アルコキシシランを通常は 0.1~10重量部、好ましくは1~5重量部、スチレ ン系化合物が、通常は0~80重量部、好ましくは0~ 60重量部、2官能以上の化合物が、通常は0~20重 量部、好ましくは0~15重量部重量部、ビニル系化合 物を、通常は0~50重量部、好ましくは0~30重量*

$$\frac{1}{Tg} = \frac{W_1}{Tg_1} + \frac{W_2}{Tg_2} + \cdots + \frac{W_m}{Tg_m} \tag{1}$$

【0061】ここでTgは絶対温度で、Wは重量分率で 温度(絶対温度)である。

【0062】このようなガラス転移温度を有する(メ タ)アクリル系接着性樹脂粒子は、加熱加圧接着により ポリイミド配向膜に対して良好な接着強度を有すると共 に、(メタ)アクリル系接着性樹脂粒子の熱膨張係数と 被接着物の熱膨張係数との間の差が少なくなり、こうし た熱膨張係数の差による液晶素子の剥離が発生しにくく なる。

【0063】この(メタ)アクリル系接着性樹脂粒子の 平均粒子径は、通常は1~20μm、好ましくは3~1 5μmの範囲内にある。このアクリル系接着性樹脂粒子 の粒子径はできるだけ揃っていることが好ましく、粒子 のばらつきを示すCV値は通常は15%以下、好ましく は10%以下の範囲内にある。

【0064】との(メタ)アクリル系接着性樹脂粒子 は、スペーサー粒子と共に使用されることから、使用さ れるスペーサー粒子の平均粒子径を100%としたとき に、この(メタ)アクリル系接着性樹脂粒子の平均粒子 径が通常は101~200%、好ましくは130~17 0%の範囲内の粒子径を有している。

*部、付加重合性不飽和脂肪族カルボン酸が、通常は0~ 20重量部、好ましくは0~15重量部の量で(共)重 合している。

【0058】また、グリシジル(メタ)アクリレートお よびアルコキシシラン化合物の両者を用いる場合、(メ タ)アクリル系接着性樹脂粒子には、(メタ)アクリレ ート化合物が、通常は20~100重量部、好ましくは 40~100重量部、グリシジル(メタ)アクリレート を通常は10~60重量部、好ましくは、20~50重 量部、アルコキシシランを通常は0.1~10重量部、 好ましくは1~5重量部、スチレン系化合物が、通常は 0~80重量部、好ましくは0~60重量部、2官能以 上の化合物が、通常は0~20重量部、好ましくは0~ 15重量部重量部、ビニル系化合物を、通常は0~50 重量部、好ましくは0~30重量部、付加重合性不飽和 脂肪族カルボン酸が、通常は0~20重量部、好ましく は0~15重量部の量で(共)重合している。

【0059】このような(メタ)アクリル系接着性樹脂 粒子のガラス転移温度は、通常は20~150℃の範囲 る。ガラス転移温度Tgは、フォックス (FOX) の式 (イ) [Bulletin of American Physics Society 1.3,p age 123(1956)]によって計算する。

[0060] 【数2】

【0065】本発明の(メタ)アクリル系接着性樹脂粒 あり、Tg1~。は、各成分のホモポリマーのガラス転移 30 子は、弾性を有しており、加熱圧着の際の圧力によって スペーサーの粒子径まで断面楕円形に潰れながら基板を 接着する。従って、(メタ)アクリル系接着性粒子とが 断面楕円形に潰れながら基板と接触することにより、基 板とこの粒子とは面接触する。すなわち、スペーサー粒 子の粒子径と(メタ)アクリル系接着性樹脂粒子の粒子 径とが同じか、(メタ)アクリル系接着性樹脂粒子の粒 子径が小さいと、基板間距離は硬質のスペーサー粒子に よって規制されるので、基板と接着性樹脂粒子とは点接 触する。このため、基板と接着性樹脂粒子との間に強固 な接着力は発現しにくい。これに対して、本発明で使用 する(メタ)アクリル系接着性樹脂粒子のように弾性を 有し、しかもスペーサー粒子よりも大きい粒子を使用す ることにより、加熱圧着の際に(メタ)アクリル系接着 性樹脂粒子が基板間に狭持されてスペーサー粒子の粒子 径まで変形する。とうして粒子が変形するととに伴い、 粒子と基板との接触は点接触から面接触に変わり、接触 面積が大きくなるととによって、粒子と基板との接着強 度が多なくなり、髙い接着力を長期間維持することがで きる。

50 【0066】 このような (メタ) アクリル系接着性樹脂

る。

16

粒子は、上記のようなモノマー成分を反応開始剤を用い て重合させることにより製造することができる。特に本 発明では、上記モノマー成分、反応開始剤、乳化剤を、 ホモジナイザーなどの撹拌手段を用いて水等の水性媒体 に乳化あるいは分散させて重合を行うことが好ましい。 この際の反応温度は、通常は40~150℃、好ましく は60~120℃であり、反応時間は、通常は1~24 時間、好ましくは2~12時間である。

【0067】また、上記の反応は、シード粒子の存在下 に行うことが好ましい。ここで使用されるシード粒子 は、平均粒子径が、通常は0.3~20μmの範囲内に ある粒子であり、CV値が通常10%以下、好ましくは 5%以下にある粒子である。この粒子の共存下に上記モ ノマー成分を水性媒体中に分散させて重合させることに より、モノマー成分がシード粒子に取り込まれながら反 応して、シード粒子が成長する。

【0068】ことで使用されるシード粒子としては、 (メタ) アクリル系 (共) 重合体粒子であることが好ま しく、この(メタ)アクリル系(共)重合体粒子は、前 述の(メタ)アクリル系モノマーを水性媒体中に微分散 20 させて重合させることにより製造することができる。

【0069】このようなシード粒子は、モノマー成分1 00重量部に対して、通常は1~100重量部、好まし くは3~50重量部の量で使用される。 こうして得られ た反応物は、反応溶媒と共に使用することもできるし、 また反応溶媒である水性媒体から粒子を分離し、必要に より精製して使用される。

【0070】さらに、こうして分離された粒子は、乾燥 して使用することもできるし、さらに別の分散媒体に改 る液晶素子のスペーサー組成物について説明する。

【0071】本発明の液晶素子のスペーサー組成物は、 スペーサーと前記 (メタ) アクリル系接着性樹脂粒子と からなる。本発明に用いられるスペーサー粒子は、有機 ポリマー粒子、無機粒子および複合粒子よりなる群から 選ばれる。

【0072】このようなスペーサー粒子のうち、有機ポ リマー粒子の例としては、ボリエチレン粒子、ボリプロ ピレン粒子、ポリメチルペンテン粒子、ポリビニルクロ ライド粒子、ポリテトラフルオライド粒子、ポリジビニ ルベンゼン粒子、ポリスチレン架橋粒子、ポリスチレン ・イソプレン架橋粒子、ポリメチルメタクリレート架橋 粒子、ポリアクリル架橋粒子のようなビニルポリマー粒 子:ポリエチレンテレフタレート粒子、ポリプチレンテ レフタレート粒子、ポリアミド粒子、ポリイミド粒子、 ポリスルフォン粒子、ポリフェニレンオキサイド粒子、 ポリアセタール粒子、ベンゾグアナミン・ホルムアルデ ヒドポリマー粒子のような有機ポリマー粒子:テトラア ルコキシシランおよびトリアルコキシシランのような有 機シラン化合物の縮合粒子:などを挙げることができ

【0073】また、無機粒子としては、無機酸化物粒 子、無機炭化物粒子、無機窒化物粒子を挙げることがで きる。より具体的には、シリカ粒子、アルミナ粒子、ガ ラス粒子、テトラアルコキシシランと金属アルコキシド との縮合粒子などを挙げることができる。

【0074】とのようなスペーサー粒子の平均直径は、 通常は0.1~100μm、好ましくは0.5~20μ m、さらに好ましくは1~10µmである。なお、本発 10 明で好ましく使用されるスペーサーとしては、球状の有 機ポリマー粒子および球状の無機粒子であるが、これら のスペーサーは球状であっても、繊維状、円柱状、楕円 球状などの球状以外の形状を有していてもよい。

【0075】本発明の液晶素子のスペーサー組成物は、 とのようなスペーサーと上記のような(メタ)アクリル 系接着性樹脂粒子とを、を混合することにより得られ る。本発明に係る液晶素子のスペーサー組成物中におい て、前記スペーサー100重量部に対して、上述した (メタ)アクリル系接着性樹脂粒子は、通常は10~1 0000重量部、好ましくは50~5000重量部。さ らに好ましくは100~1000重量部の範囲内の量で 用いられる。

【0076】(メタ)アクリル系接着性樹脂粒子とスペ ーサーとは、これらの成分を溶解もしくは膨潤しない媒 体中に均一に分散されて、スペーサー用組成物として塗 布できる。ここで媒体としては、有機溶媒を使用するこ ともできるが、本発明の(メタ)アクリル系接着性樹脂 粒子が、水性媒体中でモノマー成分を重合させることに より製造されることから、こうした水性媒体中にスペー めて分散させて使用することもできる。次に本発明に係 30 サー粒子を分散させてスペーサー用組成物とすることも できる。

> 【0077】本発明の液晶素子のスペーサー組成物は、 たとえば図1に示すような液晶素子に好ましく用いられ る。図1に液晶素子構造の例を示す。図1に例示されて いるような液晶素子は、導電膜B、Bが形成された透明 基板A、A上に配向膜C、Cが形成された一対の基板 を、この配向膜が対向するように略平行に基板が配置さ れる。このように配置された一対の基板間に、(メタ) アクリル系接着性樹脂粒子1がほぼ均一に分散されて一 対の基板間に一定間隙が形成されている。基板間に形成 される液晶充填用の間隙は、スペーサー粒子2の粒子径 とほぼ一致し、通常は0.5~20μmである。

【0078】図1には、スペーサー粒子によって規制さ れる間隙には、断面楕円形に潰れた(メタ)アクリル系 接着性樹脂粒子があり、この(メタ)アクリル系接着性 樹脂粒子によって、配向膜が相互に接着された状態が示 されている。

【0079】そして、加熱圧着することにより、(メ タ)アクリル系接着性樹脂粒子中に存在するグリシジル 50 (メタ)アクリレートから誘導される成分単位中のグリ

シジル基あるいはアルコキシシランから誘導される成分 単位中のアルコキシ基は、加熱によって自己架橋により 巨大ゲル化する。従って、加熱圧着した後の (メタ) ア クリル系接着性樹脂粒子には、低分子量のポリマーがほ とんど存在しないため液晶に対して安定である。このた め、本発明のスペーサー用組成物を用いて形成された間 隙に液晶を充填しても、液晶が(メタ)アクリル系接着

【0080】また、このようにして加熱圧着した後の いる粒子)は、加熱架橋しておりもはや弾性を有してお らず、この変形した(メタ)アクリル系接着性樹脂粒子 自体もまたスペーサーとして機能する。さらに、このよ うに加熱圧着によって (メタ) アクリル系接着性樹脂粒 子が発展的にスペーサーに変わることにより、最初から 配合されたスペーサー粒子の移動は、新たに形成された スペーサーによって阻止される。従って、液晶内におけ るスペーサー粒子の移動を有効に防止できる。

性樹脂粒子によって影響を受けることはない。

【0081】このように本発明のスペーサー組成物を使 るので、本発明のスペーサー用組成物を用いることによ り、安定性の高い大型の液晶素子を製造することができ る。

[0082]

【発明の効果】本発明に係るスペーサー用接着性樹脂粒 子は、上記したように (メタ) アクリル系接着性樹脂 に、グリシジル (メタ) アクリレート10~60重量部 および/またはアルコキシシラン化合物1~10重量部 が共重合した(メタ)アクリル系接着性樹脂粒子からな るため接着性に優れ、特に液晶素子を構成する配向膜と の接着性に優れている。またこのような本発明に係るス ペーサー用の接着性樹脂粒子は、硬化剤を含まないので 液晶の表示機能が低下するおそれもなく、基板との接着 力にも優れる。また本発明に係る液晶素子のスペーサー 組成物は前記したスペーサー用接着性樹脂粒子とスペー サー粒子とからなるため、大型の液晶素子の製造に特に 適している。

[0083]

【実施例】以下に、実施例に基いて本発明をさらに具体 的に説明するが、本発明は以下のような実施例によって 40 限定的に解釈されるものではない。

【0084】[物性の測定条件]

平均粒径および粒径のCV値の測定

走査型電子顕微鏡により、200個の粒子の粒径を測定 し、平均粒径及びCV値を求める。

【0085】接着試験

粒子0.1gを、水-イソプロピルアルコール(1P A)混合溶液(混合容量比=1:1)20gに、超音波 の照射下に5分間かけて分散させた。この分散液をポリ イミド配向膜付ガラス基板(40mm×45mm)のボ 50 18

リイミド配向膜上に散布し、60℃下、1時間乾燥させ た。この基板を150℃下で1時間、50g/cm¹ $100 \,\mathrm{g/c}\,\mathrm{m}^{2}$, $200 \,\mathrm{g/c}\,\mathrm{m}^{2}$, $400 \,\mathrm{g/c}\,\mathrm{m}^{2}$ の圧力で加熱接着してサンプル基板を調製した。との調 製されたサンプル基板を用いて接着強度を引張試験機に より測定した。

[0086]

【実施例1】メチルメタクリレート25g、インブチル メタクリレート30gおよびグリシジルメタクリレート (メタ)アクリル系接着性樹脂粒子(楕円形に変形して 10 40gの混合液中に、ベンゾイルパーオキサイド(BP 〇) 1gを溶解して得られた溶液を水160gに乳化微 分散させた。

> 【0087】このようにして調製した乳化分散液Aに、 シード粒子であるPMMA粒子(平均粒径2.9μm、 CV値3%) が30重量%の量で水分散液15gを投入 し、40℃に加温して1時間撹拌した。

【0088】こうして調製した分散液にポリビニルアル コール (クラレ製: PVA-420) の5重量%水溶液 40gを添加した。添加後、この分散液を75℃に加温 用することにより、スペーサーが偏在することがなくな 20 しこの温度に3時間維持して、平均粒径8μm、CV値 7%の均一な真球粒子を得た。

> 【0089】得られた粒子をイオン交換水200mlで 3回洗浄し、50℃、72時間乾燥し、解砕分級して、 平均粒径8μm、CV値4、0%の均一な真球粉体粒子 70gを得た。得られた粒子を用いて、接着試験を行っ

【0090】結果を表1に示す。

[0091]

【実施例2】実施例1において、メチルメタクリレート 28gの代わりに、イソブチルメタクリレート65gを 使用し、グリシジルメタクリレート40gの代わりにァ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン2gを用 いて乳化微分散液Bを調製した以外は実施例1と同様に して平均粒径8 µm、CV値4. 2%の均一な真球粉体 粒子70gを得た。得られた粒子を用いて接着試験を行 った。

【0092】結果を表1に示す。

[0093]

【実施例3】実施例1において、メチルメタクリレート 25g、イソブチルメタクリレート30gおよびグリシ ジルメタクリレート40gの代わりに、メチルメタクリ レート23g、イソプチルメタクリレート30g、グリ シジルメタクリレート40gおよびメタクリル酸2gを 使用した乳化分散液Cを調製した以外は実施例1と同様 にして平均粒径8μm、CV値4.5%の均一な真球粉 体粒子70gを得た。得られた粒子を用いて、前記した 接着試験を行った。

【0094】結果を表1に示す。

[0095]

【実施例4】実施例1において、メチルメタクリレート

19

25g、イソブチルメタクリレート30gおよびグリシジルメタクリレート40gの代わりに、メチルメタクリレート20g、イソブチルメタクリレート30g、グリシジルメタクリレート40gおよび2ーヒドロキシエチルメタクリレート5gを使用して乳化分散液Dを調製した以外は実施例1と同様にして平均粒径8μm、CV値4、1%の均一な真球粉体粒子70gを得た。得られた粒子を用いて、前記した接着試験を行った。

【0096】結果を表1に示す。

[0097]

【比較例 1 】 イソブチルメタクリレート (i) とメチルメタクリレート (ii) の組成比(重量比 (i) / (ii))が 9 0 / 1 0 のシード重合粒子(平均粒径 8 μ m、C V 値 4 . 5%)を用いて、前記した接着試験を行った。

【0098】結果を表1に示す。

* [0099]

【比較例2】イソブチルメタクリレート(i)、メチルメタクリレート(ii)およびエチレングリコールジメタクリレート(EGDMA)(iii)の組成比(重量比(i)/(ii)/(iii))が90/5/5のシード重合粒子(平均粒径8μm、CV値4.2%)を用いて、前記した接着試験を行った。

20

【0100】結果を表1に示す。

[0101]

10 【実施例5】実施例1の粒子100mgと、スペーサー 粒子として5μmのシリカ粒子10mg用いて、前記し た接着試験を行った。

【0102】結果を表1に示す。

[0103]

【表1】

| | 圧力条件 | 接 着 強 度 (g/cm²) | | | | | | |
|---|---------|-----------------|--------|------|-------|------|------|-------|
| | (g/cm²) | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例 4 | 比較例1 | 比較例2 | 実施例 5 |
| | 5 0 | 6 5 | 7 0 | 5 2 | 5 9 | 2 5 | 0 | 6 0 |
| | 100 | 93 | 1 () 5 | 7 3 | 8 9 | 2 9 | 0 | 8 9 |
| ı | 200 | 122 | 121 | 80 | 118 | 18 | 0 | 121 |
| | 400 | 130 | 115 | 95 | 137 | 56 | 0 | 125 |

*

【図面の簡単な説明】

【図1】液晶素子構造の例を模式的に示す略図である。

【符号の説明】

1・・・・スペーサー用接着性樹脂粒子

※2・・・スペーサー粒子

A・・・透明基板

B・・・・透明導電膜

※ C・・・・配向膜

【図1】

